

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 819 407

②① N° d'enregistrement national :

01 00685

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/42

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.01.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 19.07.02 Bulletin 02/29.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : FORESTIER SERGE et FIANDINO
CECILE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITIONS ANTISOLAIRES A BASE D'UN EXTRAIT D'AU MOINS UNE BACTERIE FILAMENTEUSE NON
PHOTOSYNTHETIQUE ET D'AU MOINS UN FLITRE ORGANIQUE INSOLUBLE.

⑤⑦ L'invention concerne des compositions cosmétiques
ou dermatologiques à usage topique, en particulier pour la
photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractéri-
sées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cos-
métique et/ou dermatologiquement acceptable:

(a) au moins un filtre UV organique, insoluble, de taille
moyenne de particule élémentaire allant de 10 nm à 5 µm,
et

(b) au moins un extrait d'au moins une bactérie filamen-
teuse non photosynthétique.

L'invention concerne également leurs applications à la
protection de la peau et des cheveux contre les effets du
rayonnement ultraviolet.

FR 2 819 407 - A1



COMPOSITIONS ANTISOLAIRES A BASE D'UN EXTRAIT D'UNE BACTERIE FILAMENTEUSE NON PHOTOSYNTHETIQUE ET D'UN FILTRE ORGANIQUE INSOLUBLE

5 L'invention concerne des compositions cosmétiques ou dermatologiques à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable :

- 10 (a) au moins un filtre UV organique, insoluble, de taille moyenne de particule élémentaire allant de 10 nm à 5 μ m, et
(b) au moins un extrait d'au moins une bactérie filamenteuse non photosynthétique.

15 L'invention concerne également leurs applications à la protection de la peau et des cheveux contre les effets du rayonnement ultraviolet.

On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain, et que les rayons de longueurs d'onde plus particulièrement comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel. Pour ces raisons ainsi que pour des raisons esthétiques, il existe une demande constante de moyens de contrôle de ce bronzage naturel en vue de contrôler ainsi la couleur de la peau ; il convient donc de filtrer ce rayonnement UV-B.

25 On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau par exemple, de plus en plus de gens désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

40 De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

45 Ces compositions antisolaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion, de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée grasse) ou eau-dans-huile (phase aqueuse dispersée dans une phase grasse continue), qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou des nanopigments minéraux d'oxydes métalliques, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant
50 sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de

protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène avec le filtre UV avec la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythématogène sans filtre UV. Dans de telles émulsions, les filtres hydrophiles
5 sont présents dans la phase aqueuse et les filtres lipophiles sont présents dans la phase grasse.

On sait également que la peau constitue l'organe le plus important de l'organisme et est reconnue comme l'un des principaux éléments actifs du
10 système de défense immunitaire. Trois types de cellules épidermiques participent à ce système : les kératinocytes, les mélanocytes et les cellules de Langerhans. Ces cellules que l'on ne retrouve qu'au niveau de la peau, jouent un rôle primordial dans la réponse immunitaire et en particulier dans la présentation antigénique. La peau saine est capable de se défendre des agressions
15 extérieures grâce aux moyens mis à sa disposition. Néanmoins, elle est soumise à l'agression permanente de l'environnement et notamment des radiations UV. En particulier les cellules de Langerhans sont la cible privilégiée des rayonnements ultraviolets.

20 Ces agressions se traduisent par un effet suppresseur des défenses immunitaires entraînant une baisse des résistances aux agents pathogènes et une augmentation de l'incidence de certains cancers.

Pour aider la peau à remplir sa fonction immunitaire, des produits de modulation
25 du système immunitaire cutané sont d'un grand intérêt. On sait d'autre part que le système immunitaire et plus particulièrement celui de la peau s'affaiblit au cours du vieillissement chronobiologique. Cet affaiblissement survient également au cours du vieillissement photo-induit. Un effet immunomodulateur peut alors rétablir les fonctions immunitaires et plus particulièrement celles de l'épiderme en
30 renforçant les défenses naturelles de la peau.

On sait notamment par le brevet EP-B-604631 que certains extraits de bactéries appelées, selon la classification du Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, volume 3, section 23, 9e édition 1989, « bactéries filamenteuses non
35 photosynthétiques », présentent des propriétés immunomodulatrices particulièrement intéressantes. Ces extraits stimulent notamment, de façon non spécifique, les défenses immunitaires de l'épiderme humain, y compris l'immunité cellulaire, et en particulier les macrophages. Elles permettent ainsi de protéger le système immunitaire de l'épiderme humain contre les effets néfastes du soleil et
40 des rayonnements UV.

On recherche aujourd'hui à pouvoir disposer de compositions antisolaires apportant à la peau ou aux cheveux à la fois une bonne protection efficace contre les dégradations directes de la peau ou des cheveux ainsi qu'une bonne
45 protection de leur système immunitaire. Ces mêmes compositions doivent être stables dans le temps, présenter une bonne résistance à l'eau et de bonnes propriétés cosmétiques. L'objectif de la présente invention est de pouvoir associer dans une même composition topique le pouvoir absorbant des rayons UV des filtres au pouvoir immuno-modulateur des extraits de bactéries filamenteuses non
50 photosynthétiques.

Les filtres UV les plus couramment utilisés en cosmétique solaire sont organiques et solubles dans les huiles ou dans les milieux aqueux; ils possèdent généralement dans leur structure un groupe chromophore relié à un groupe solubilisant qui est généralement une chaîne grasse dans le cas des filtres UV liposolubles ou bien un groupe acide carboxylique ou sulfonique dans le cas des filtres UV hydrosolubles. Or, certains filtres organiques liposolubles comme les dérivés de cinnamate (en particulier l'Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE) ne sont pas stables chimiquement lorsqu'ils sont utilisés seuls en présence d'un extrait de bactérie filamenteuse non photosynthétique. D'autre part les filtres UV organiques hydrosolubles peuvent sous certaines conditions provoquer des interactions ioniques indésirables avec l'extrait de bactérie filamenteuse non photosynthétique.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante et inattendue que des compositions particulières contenant au moins un filtre organique UV insoluble et au moins un extrait d'au moins d'une bactérie filamenteuse non photosynthétique, permettaient de résoudre ces problèmes techniques et d'atteindre les objectifs énumérés ci-dessus.

Ainsi, l'un des objets de l'invention concerne une composition cosmétique ou dermatologique à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable :

- (a) au moins un filtre UV organique, insoluble, de taille moyenne de particule élémentaire allant de 10 nm à 5 µm, et
- (b) au moins un extrait d'au moins une bactérie filamenteuse non photosynthétique.

Par filtre UV insoluble, au sens de la présente invention, on entend tout filtre UV organique par nature et ayant une solubilité dans l'eau inférieure à 0,1 % en poids à pH spontané et une solubilité inférieure à 1 % en poids dans la plupart des solvants organiques comme l'huile de paraffine, les benzoates d'alcools gras et les triglycérides d'acides gras, par exemple le Miglyol® 812 commercialisé par la société DYNAMIT NOBEL. Cette solubilité, définie à 70 °C comme la quantité de produit en solution dans le solvant à l'équilibre avec un excès de solide en suspension, peut facilement être évaluée au laboratoire.

La présente invention a également pour objet l'utilisation de la composition ci-dessus dans ou pour la fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

Par extrait de bactéries filamenteuses non photosynthétiques, on entend aussi bien le surnageant de culture desdites bactéries, la biomasse brute obtenue par séparation après culture desdites bactéries ou encore les extraits de la

biomasse, quel que soit leur degré de purification, obtenus par traitement de cette biomasse.

5 Les extraits de bactéries selon l'invention sont préparés à partir de bactéries filamenteuses non photosynthétiques telles que définies selon la classification du Bergey's Manual of Systematic Bacteriology (vol. 3, sections 22 et 23, 9^e édition, 1989), parmi lesquelles on peut citer les bactéries appartenant à l'ordre des Beggiatoales, et plus particulièrement les bactéries appartenant aux genres Beggiatoa, Vitreoscilla, Flexithrix ou Leucothrix.

10 Les bactéries qui viennent d'être définies et dont plusieurs ont déjà été décrites ont généralement un habitat aquatique et peuvent être trouvées notamment dans des eaux marines ou dans des eaux thermales. Parmi les bactéries utilisables, on peut citer par exemple :

15 *Vitreoscilla filiformis* (ATCC 15551)
Vitreoscilla beggiatoïdes (ATCC 43181)
Beggiatoa alba (ATCC 33555)
Flexithrix dorotheae (ATCC 23163)
Leucothrix mucor (ATCC 25107)
20 *Sphaerotilus natans* (ATCC 13338)

Préférentiellement, on utilise selon l'invention une souche de *Vitreoscilla filiformis*.

25 Pour préparer l'extrait selon l'invention, on peut cultiver lesdites bactéries selon les méthodes connues de l'homme du métier, puis séparer la biomasse obtenue du milieu de culture, par exemple par filtration, centrifugation, coagulation.

30 Après séparation, la biomasse peut être lyophilisée pour constituer ce que l'on appelle l'extrait lyophilisé. Toute méthode de lyophilisation connue de l'homme du métier est utilisable pour préparer cet extrait.

On peut notamment préparer les extraits utilisables selon l'invention, selon le procédé décrit par la demanderesse dans la demande de brevet
35 WO-A-93/00741.

Selon un autre mode de préparation utilisable selon l'invention, après culture, les bactéries sont concentrées par centrifugation. La biomasse obtenue est autoclavée.

40 Préférentiellement selon l'invention on utilise un procédé de préparation de l'extrait qui, après autoclavage de la biomasse, comporte une étape de centrifugation puis une étape de récupération du surnageant.

45 C'est ce surnageant que l'on utilise préférentiellement dans l'invention. La fraction surnageante ainsi obtenue peut encore peut subir une filtration supplémentaire pour éliminer les particules en suspension restantes.

50 Selon l'invention, l'extrait bactérien peut être utilisé en une quantité représentant de 0,1% à 80% du poids total de la composition et préférentiellement en une

quantité représentant de 0,2% à 40% du poids total de la composition.

Les filtres organiques UV insolubles selon l'invention ont une taille moyenne de particule élémentaire qui varie de 10 nm à 5 μ m et plus préférentiellement de 10 nm à 2 μ m et plus particulièrement de 20 nm à 2 μ m.

La taille des particules peut être déterminée par un granulomètre laser.

Les filtres organiques insolubles selon l'invention peuvent être amenés sous la forme particulaire souhaitée par tout moyen ad-hoc tel que notamment broyage à sec ou en milieu solvant, tamisage, atomisation, micronisation, pulvérisation.

Les filtres organiques insolubles selon l'invention sous forme micronisée peuvent en particulier être obtenus par un procédé de broyage d'un filtre UV organique insoluble sous forme de particules de taille grossière en présence d'un tensio-actif approprié permettant d'améliorer la dispersion des particules ainsi obtenues dans les formulations cosmétiques.

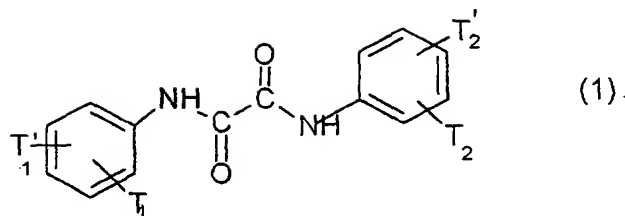
Un exemple de procédé de micronisation de filtres organiques insolubles est décrit dans les demandes GB-A-2 303 549 et EP-A-893119 faisant partie intégrante de la présente description. L'appareil de broyage utilisé selon ces documents peut être un broyeur à jet, à billes, à vibration ou à marteau et de préférence un broyeur à haute vitesse d'agitation ou un broyeur à impact et plus particulièrement un broyeur à billes rotatives, un broyeur vibrant, à broyeur à tube ou un broyeur à tige.

Selon ce procédé particulier, on utilise à titre de tensio-actifs pour le broyage desdits filtres, les alkylpolyglucosides de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ dans laquelle n est un entier de 8 à 16 et x est le degré moyen de polymérisation de l'unité $(C_6H_{10}O_5)$ et varie de 1,4 à 1,6. Ils peuvent être choisis parmi des esters en C_1 - C_{12} d'un composé de structure $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ et plus précisément un ester obtenu par réaction d'un acide carboxylique en C_1 - C_{12} tel que l'acide formique, acétique, propionique, butyrique, sulfosuccinique, citrique ou tartrique avec une ou plusieurs fonctions OH libres sur l'unité glucoside $(C_6H_{10}O_5)$. Lesdits tensio-actifs sont utilisés en général à une concentration de allant de 1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 5 à 40% en poids par rapport au filtre insoluble dans sa forme micronisée.

Les filtres UV organiques insolubles conformes à l'invention peuvent être choisis notamment parmi les filtres UV organiques du type oxanilide, du type triazine, du type benzotriazole, du type amide vinylique, du type cinnamide, du type comportant un ou plusieurs groupements benzazole et/ou benzofuranne, benzothiophène ou du type indole.

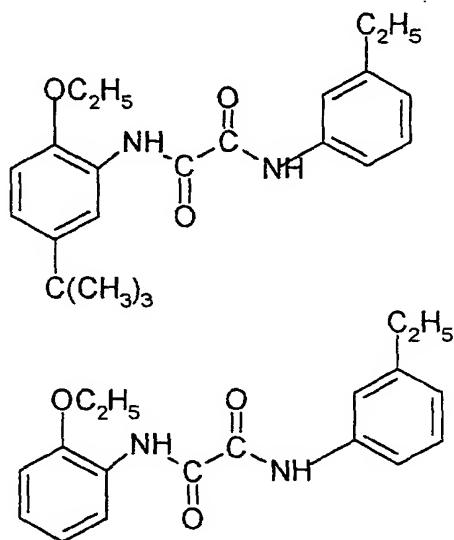
Au sens où on l'utilise dans la présente invention, le terme benzazole englobe à la fois les benzothiazoles, benzoxazoles et benzimidazoles.

Parmi les filtres UV du type oxanilide conformes à l'invention, on peut citer ceux répondant à la structure :



dans laquelle T_1 , T_1' , T_2 et T_2' désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C_1 - C_8 ou un radical alcoxy en C_1 - C_8 . Ces composés sont décrits dans la demande de brevet WO95/22959.

- 5 A titre d'exemples, on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 315 et TINUVIN 312 vendus par la Société CIBA-GEIGY et respectivement de structure :



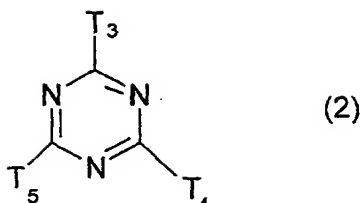
- 10 Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmalonates et/ou phenylcyanoacrylates tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0790243 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

- 15 Parmi ces filtres UV insolubles du type triazine, on citera plus particulièrement les composés suivants :

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diéthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

20

Parmi les filtres UV insolubles du type triazine conformes à l'invention, on peut également mentionner ceux répondant à la formule (2) suivante :



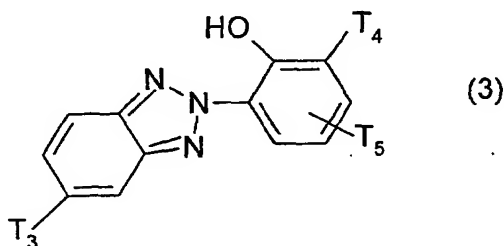
dans laquelle T_3 , T_4 , T_5 , indépendamment, sont phényle, phénoxy, pyrrolo, dans lesquels les phényle, phénoxy, pyrrolo sont éventuellement substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C_1 - C_{18} alkyle ou alkoxy, C_1 - C_{18} carboxyalkyle, C_5 - C_8 cycloalkyle, un groupe méthylidèncamphre, un groupe
 5 $-(CH=CH)_n(CO)-OT_6$, avec T_6 soit C_1 - C_{18} alkyle soit cinnamyle ; n vaut 0 ou 1.

Ces composés sont décrits dans WO 97/03642, GB 2286774, EP-743309, WO 98/22447, GB 2319523 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

10 Parmi les filtres UV du type triazine conformes à l'invention, on peut encore mentionner les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles tels que ceux décrits dans la demande WO98/25922 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

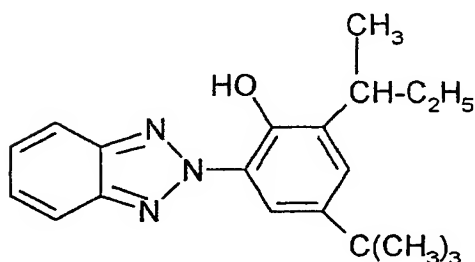
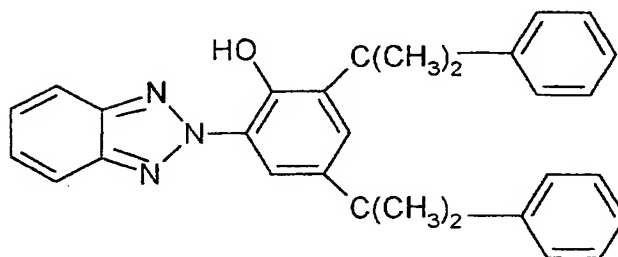
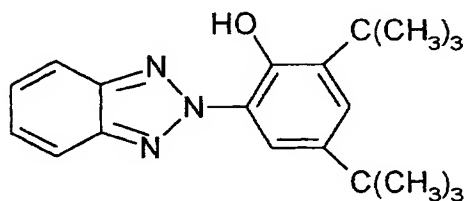
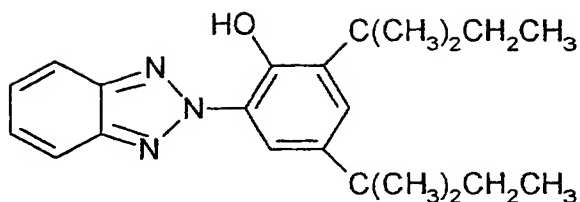
15 Parmi ces composés, on peut citer plus particulièrement :
 - la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
 - 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phenylamino]-s-triazine.

20 Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer ceux de formule suivante (3) tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :



25 dans laquelle T_7 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{18} ; T_8 et T_9 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} éventuellement substitué par un phényle.

A titre d'exemple de composés de formule (3), on peut citer les produits commerciaux TINUVIN 328 , 320, 234 et 350 de la Société CIBA-GEIGY de structure suivante :

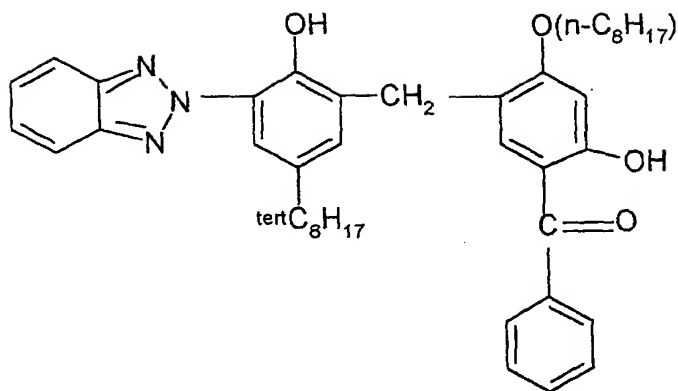


5

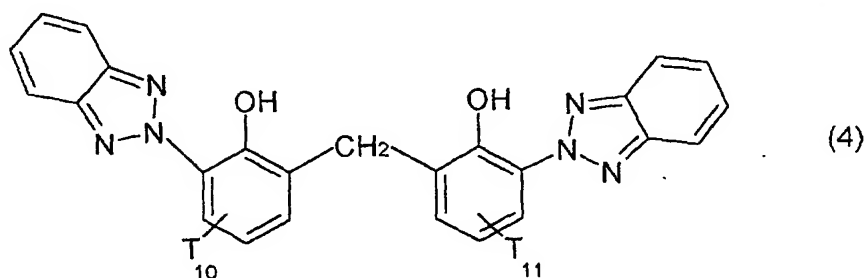
10

15

Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les composés tels que décrits dans les brevets US 5 687 521, US 5 687 521, US 5 373 037, US 5 362 881 et en particulier le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphenylméthane vendu sous le nom MIXXIM PB30 par la société FAIRMOUNT CHEMICAL de structure :



Parmi les filtres UV organiques insolubles du type benzotriazole conformes à l'invention, on peut citer les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl) benzotriazole) de structure suivante :

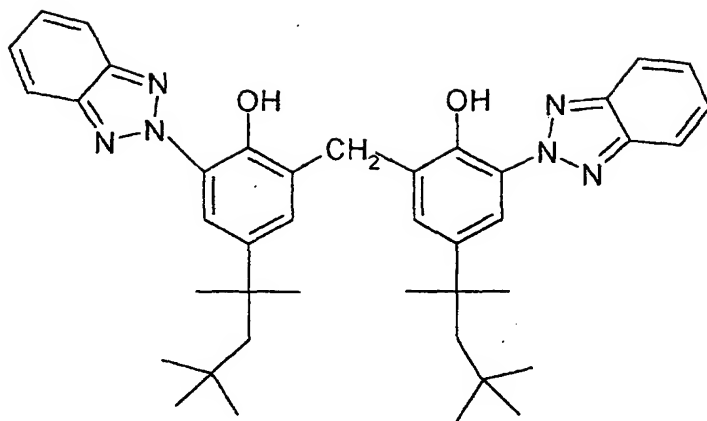


dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1-C_4 , cycloalkyle en C_5-C_{12} ou un reste aryle. Ces composés sont connus en soi et décrits dans les demandes US 5237 071, US 5 166 355, GB-A-2 303 549, DE 197 26 184 et EP-A-893 119 (faisant partie intégrante de la description).

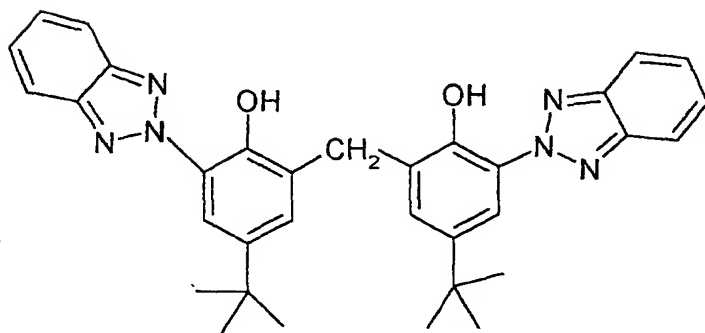
Dans la formule (4) définie ci-dessus : les groupes alkyle en C_1-C_{18} peuvent être linéaires ou ramifiés et sont par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, tert-octyle, n-amyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, iso-octyle, n-nonyle, n-décyle, n-undécyle, n-dodécyle, tétradécyle, hexadécyle, ou octadécyle ; les groupes cycloalkyle en C_5-C_{12} sont par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle ; les groupes aryle sont par exemple phényle, benzyle.

Parmi les composés de formule (4), on préfère plus particulièrement ceux de structure suivante :

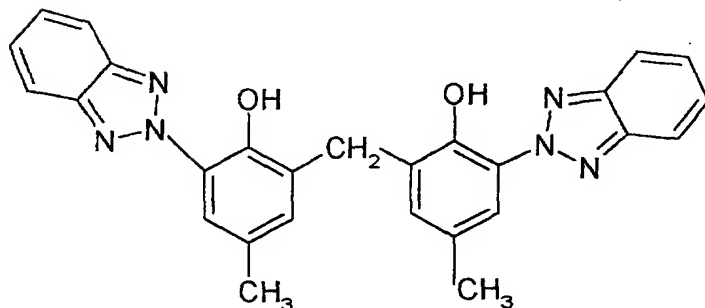
2819407



composé (a)



composé (b)



composé (c)

5

Le composé (a) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)phénol] est vendu sous forme solide le nom MIXXIM BB/100 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL et sous forme micronisée sous le nom TINOSORB M par la société par CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

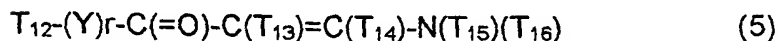
10

Le composé (c) de nomenclature 2,2'-méthylène-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phénol] est vendu sous forme solide sous le nom MIXXIM BB/200 par le société FAIRMOUNT CHEMICAL .

15

Parmi les filtres organiques insolubles du type amide vinylique, on peut citer par exemple les composés de formules suivante qui sont décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) :

20

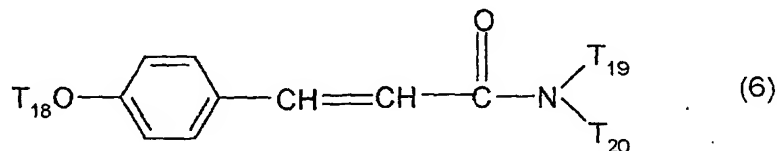


dans laquelle T_{12} est un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un groupe phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{17}$ où T_{17} est un alkyle en C_1-C_{18} ; T_{13} , T_{14} , T_{15} et T_{16} identiques ou différents désignent un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un atome d'hydrogène; Y est N ou O et r vaut 0 ou 1.

Parmi ces composés, on citera plus particulièrement :

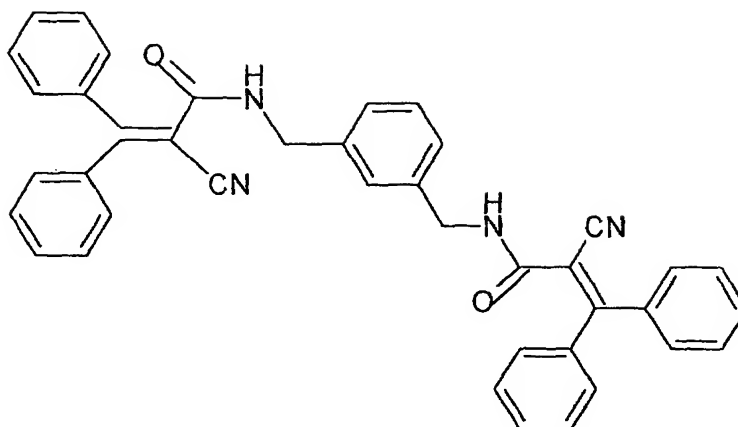
- la 4-octylamino-3-pentèn-2-one ;
- l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ;
- la 3-octylamino-1-phényl-2-butèn-1-one
- la 3-dodecylamino-1-phenyl-2-buten-1-one.

Parmi les filtres organiques insolubles du type cinnamamide conformes à l'invention, on peut citer également les composés tels que décrits dans la demande WO95/22959 (faisant partie intégrante du contenu de la description) et répondant à la structure suivante :



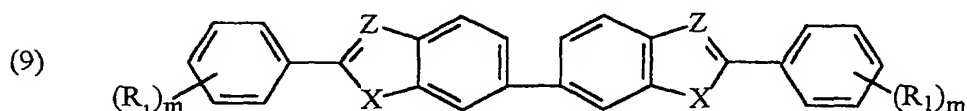
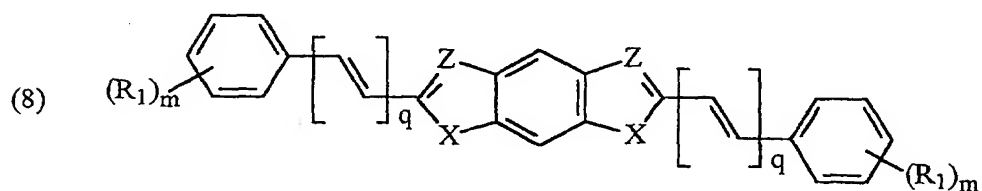
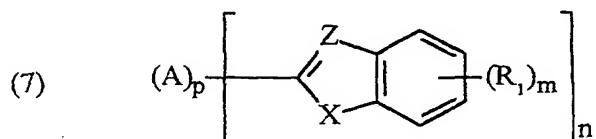
dans laquelle OT_{18} est un radical hydroxy ou alcoxy en C_1-C_4 , de préférence méthoxy ou éthoxy; T_{19} est hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , de préférence méthyle ou éthyle; T_{20} est un groupe $-(CONH)s$ -phényle ou s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{21}$ où T_{21} est un alkyle en C_1-C_{18} et plus préférentiellement T_{21} est un groupe phényle, 4-méthoxyphényle ou phénylaminocarbonyle.

On peut également citer les dimères cinnamamides tels que ceux décrits dans le brevet US 5888481 comme par exemple le composé de structure :



Parmi les filtres organiques insolubles du type benzazole, on peut citer ceux répondant à l'une des formules suivantes :

5

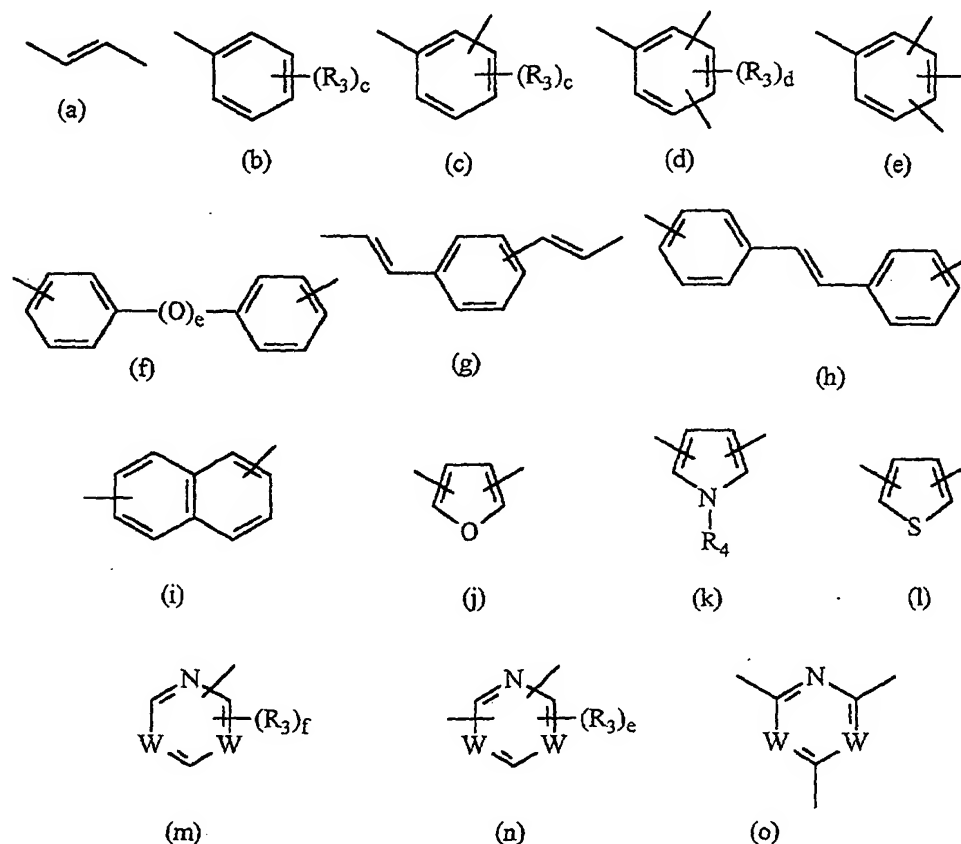


- dans lesquelles chacun des symboles X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NR₂,
 10 chacun des symboles Z représente indépendamment un atome d'azote ou un groupe CH,
 chacun des symboles R₁ représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁₋₈, linéaire ou ramifié, contenant
 15 éventuellement un atome de silicium, ou un groupe alcoxy en C₁₋₈, linéaire ou ramifié,
 chacun des nombres m vaut indépendamment 0, 1 ou 2,
 n représente un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus,
 p est égal à 0 ou 1,
 20 chacun des nombres q est égal indépendamment à 0 ou 1,

chacun des symboles R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe benzyle ou alkyle en C_{1-8} , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium,

A représente un radical de valence n choisi parmi ceux de formules :

5



dans lesquelles chacun des symboles R_3 représente indépendamment un atome d'halogène ou un groupe alkyle ou alcoxy en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, ou hydroxy, R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, $c = 0 - 4$, $d = 0 - 3$, $e = 0$ ou 1 , et $f = 0 - 2$.

10

Ces composés sont notamment décrits dans les brevets DE 676 103 et CH 350 763, le brevet US 5 501 850, le brevet US 5 961 960, la demande de brevet EP0669323, le brevet US 5 518 713, le brevet US 2 463 264, l'article du J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708, 1957, l'article du J. Am. Chem. Soc., 82, 609 - 611, 1960, la demande de brevet EP0921126, la demande de brevet EP712855.

15

A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des 2-arylbenzazoles, on peut mentionner le 2-benzoxazol-2-yl-4-méthylphénol, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-méthoxyphénol ou le 2-benzothiazol-2-ylphénol, ces composés pouvant être préparés par exemple selon les procédés décrits dans le brevet CH 350 763.

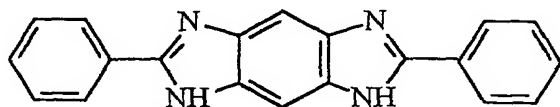
20

A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des benzimidazolylbenzazoles, on citera le 2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzoxazole et le N,N'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans les brevets US 5 961 960 et US 2 463 264.

A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des phénylène-benzazoles, on citera le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(benzimidazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(N-2-éthylhexyl-2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle), ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 2 463 264 et dans les publications J. Am. Chem. Soc., 82, 609 (1960) et J. Am. Chem. Soc., 79, 5706 - 5708 (1957).

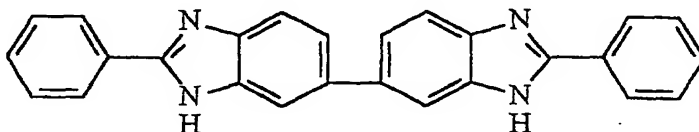
A titre d'exemples de composés préférés de formule (7) de la famille des benzofuranyl-benzoxazoles, on citera le 2-(2-benzofuranyl)-benzoxazole, le 2-(benzofuranyl)-5-méthylbenzoxazole et le 2-(3-méthyl-2-benzofuranyl)-benzoxazole, ces composés pouvant être préparés selon les modes opératoires décrits dans le brevet US 5 518 713.

Comme composés préférés de formule (8), on peut citer par exemple le 2,6-diphényl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d;4,5-d']-di-imidazole correspondant à la formule



ou le 2,6-distyryl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole ou encore le 2,6-di(p-tert-butylstyryl)-1,7-dihydrobenzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole, qui peuvent être préparés selon la demande EP 0 669 323.

Comme composé préféré de formule (9), on peut citer le 5,5'-bis-[(phényl-2)-benzimidazole] de formule :



dont la préparation est décrite dans J. Chim. Phys., 64, 1602 (1967).

Parmi ces composés organiques insolubles filtrant le rayonnement UV, on préfère tout particulièrement le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)benzoxazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-

bis-(2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle).

Une autre famille particulière de filtres organiques insolubles conformes à l'invention sont les sels de métaux polyvalents (par exemple Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} ou Zr^{4+}) de filtres organiques sulfoniques ou carboxyliques tels que les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre tels que ceux décrits dans la demande FR-A 2 639 347 ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzimidazole tels que ceux décrits dans la demande EP-A-893119 ; les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique tels que ceux décrits dans la demande JP-87 166 517.

On peut également citer les complexes de métaux ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B tels que décrits dans les demandes de brevet WO93/10753, WO93/11095 et WO95/05150.

Le ou les filtres UV insolubles de l'invention sont présents à une concentration totale comprise entre 0,1 et 25 % en poids environ, et de préférence entre 0,2 et 20 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir en plus des filtres UV organiques solubles actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B. Ils sont choisis notamment parmi les anthranilates ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469 et EP933376 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzotriazole, les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes de brevet EP1008586 EP0967200 et DE19755649 ; ainsi que leurs mélanges.

Comme exemples de filtres organiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

40 Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

- PABA,
- Ethyl PABA,
- Ethyl Dihydroxypropyl PABA,
- Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,
- Glyceryl PABA,
- PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

- Homosalate vendu sous le nom « EUSOLEX HMS » par RONA/EM INDUSTRIES,

- Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,
- Dipropylenglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,
- TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés du dibenzoylméthane :

- Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,
- Isopropyl Dibenzoylmethane,

Dérivés de β,β' -diphénylacrylate :

- Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,
- Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

- Benzophenone-1 vendue sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,
- Benzophenone-2 vendue sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF
- Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendue sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,
- Benzophenone-4 vendue sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,
- Benzophenone-5
- Benzophenone-6 vendue sous le nom commercial « HELISORB 11 » par NORQUAY
- Benzophenone-8 vendue sous le nom commercial « SPECTRA-SORB UV-24 » PAR AMERICAN CYANAMID
- Benzophenone-9 vendu esous le nom commercial« UVINUL DS-49» par BASF
- Benzophenone-12

Dérivé du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD» par CHIMEX,
- 4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ,
- Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL» par CHIMEX,
- Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,
- Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phenyl benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
- Benzimidazilate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendue sous le nom commercial «TINOSORB S » par CIBA SPECIALITY CHEMICALS,
- 5 - Ethylhexyl triazone vendue notamment sous le nom commercial «UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendue sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,

10 Dérivés du phenyl benzotriazole :

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « SILATRIZOLE » par RHODIA CHIMIE ,

Dérivés anthraniliques :

- 15 - Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

- 20 - Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

- Polyorganosiloxane à fonction benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE et leurs mélanges.

25 Les filtres UV organiques solubles plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

- Ethylhexyl Salicylate,
 - Butyl Methoxydibenzoylmethane,
 - Octocrylene,
 - 30 - Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
 - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,.
 - Benzophenone-3,
 - Benzophenone-4,
 - Benzophenone-5,
 - 35 - 4-Methylbenzylidene camphor,
 - Benzimidazilate,
 - Anisotriazine,
 - Ethylhexyl triazone,
 - Diethylhexyl Butamido Triazone,
 - 40 - Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

Le ou les filtres UV solubles complémentaires sont généralement présent dans des concentrations allant de 0,1 à 15 % en poids environ, et de préférence de 0,2
45 à 10 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

Selon le mode d'administration, cette composition peut se présenter sous toutes les formes galéniques normalement utilisées.

5 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les
10 conservateurs, les tensioactifs, les charges, les agents photoprotecteurs autres que ceux rentrant spécifiquement dans le cadre de la présente invention, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires sous forme d'émulsions.

15 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline,
20 l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfinés, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

25 Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, en particulier les éventuels filtres solubles complémentaires, et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées
30 intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation
35 d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Ces compositions peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être
40 conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR2315991 et
45 FR2416008).

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antislolaire ou comme produit de maquillage.

50

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV, ou comme composition antisolaires, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type huile-dans-eau, telle qu'une
5 crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, de bâtonnet solide, de poudre, de stick, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection
10 des cheveux contre les rayons UV, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou
15 un gel pour le brushing ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint,
20 bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, la phase huileuse de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la
30 formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à 20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

Comme indiqué en début de description, un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation d'une composition selon l'invention dans ou pour la
35 fabrication de compositions cosmétiques pour la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire. Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

40 Dans les exemples qui suivent, l'extrait bactérien utilisé est un extrait de *Vitreoscilla filiformis* qui a été préparé de la façon suivante :

La souche de *Vitreoscilla filiformis* (ATCC 15551) est mise en culture selon le procédé décrit dans la demande de brevet WO-A-93-00741. La culture
45 s'effectue à 26°C durant au moins 48 heures jusqu'à l'obtention d'une concentration cellulaire convenable correspondant à une densité optique à 600 nm supérieure ou égale à 1,5. On repique la souche à 2 % V/V dans du milieu neuf toutes les 48 heures jusqu'à l'obtention d'une culture stable. Un Erlenmeyer de 1 litre contenant 200 ml de milieu neuf est alorsensemencé avec 4 ml de la
50 culture précédente.

- La culture en Erlenmeyer s'effectue à 26° C sur une table de culture agitée à 100 tours/minutes. Le pied de cuve ainsi obtenu sert d'inoculum à un fermenteur de 10 l. La croissance s'effectue à 26° C, pH 7, 100 tours/minute et $pO_2 \geq 15\%$.
- 5 Après 48 heures de croissance, la biomasse est transférée dans un fermenteur de 600 litres utiles, pour être cultivée dans les mêmes conditions. Après 48 H de croissance on récolte les cellules. La biomasse est alors concentrée 50 fois environ par centrifugation.
- 10 Le concentré est autoclavé à 121° C durant 40 minutes. Après refroidissement, 2 phases apparaissent. La phase liquide surnageante est alors filtrée à 0,22 μm pour éliminer les particules. Cet extrait est utilisable en l'état (forme aqueuse) ou peut être lyophilisé suivant les techniques classiques (forme lyophilisée).

15

Exemple 1 (émulsion H/E) :

COMPOSITION	
Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné (33 OE) 80/20 (SINNOWAX AO -HENKEL)	7
Mélange de mono et distéarate de glycérol (CERASYNT SD-V ISP)	2
Alcool cétylique	1.5
Polydiméthyl siloxane (DOW CORNING 200 FLUID -DOW CORNING)	1
Huile de vaseline	5
Ethylhexyl triazone (UVINUL T150 ; BASF)	8
Butyl Méthoxydibenzoylmethane (PARSOL 1789 ; HOFFMANN LA ROCHE)	1.5
glycérine	10
Extrait bactérien selon l'invention	30
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol, (TINOSORB M ; CIBA SPECIALTY CHEMICALS)	10
conservateurs	qs
Eau déminéralisée qsp	100 g

Cette émulsion appliquée sur peau humaine permet d'obtenir une protection efficace et durable vis à vis du rayonnement solaire.

5 **Exemple 2** (gel aqueux) :

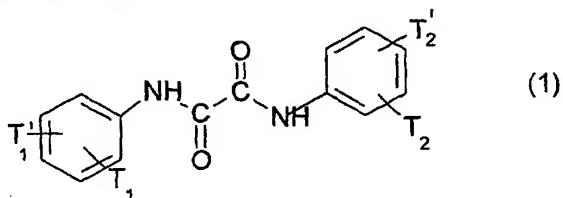
Composition	
Gomme de xanthane	0.75
Copolymère acide acrylique/acrylate d'alkyle (C10/C30) réticulé (Pemulen TR2 - GOODRICH)	0.4
triéthanolamine	0.4
Extrait bactérien selon l'invention	70
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tétraméthylbutylphénol, (TINOSORB M ; CIBA SPECIALTY CHEMICALS)	10
conservateurs	qs
Eau distillée qsp	100 g

10 Cette émulsion appliquée sur peau humaine permet d'obtenir une protection efficace et durable vis à vis du rayonnement solaire.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique à usage topique, en particulier pour la photoprotection de la peau et/ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support cosmétiquement et/ou dermatologiquement acceptable :
- (a) au moins un filtre UV organique, insoluble, de taille moyenne de particule élémentaire allant de 10 nm à 5 µm, et
- (b) au moins un extrait d'au moins une bactérie filamenteuse non photosynthétique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que ladite bactérie appartient à l'ordre des Beggiatoales.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite bactérie appartient au genre *Beggiatoa*, *Vitreoscilla*, *Flexithrix* ou *Leucothrix*.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que ladite bactérie est choisie parmi des souches de *Vitreoscilla filiformis*.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ledit extrait de ladite bactérie est le surnageant d'une biomasse susceptible d'être obtenu par un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- (a) on forme le milieu de culture de la bactérie et on cultive ladite bactérie pendant un temps approprié,
- (b) on forme une biomasse par centrifugation
- (c) la biomasse obtenue est autoclavée ;
- (d) on effectue une centrifugation ;
- (e) on récupère le surnageant.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit extrait bactérien est utilisé en une quantité représentant de 0,1% à 80% du poids total de la composition.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit extrait bactérien est utilisé en une quantité représentant de 0,2% à 40% du poids total de la composition.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le ou les filtres UV organiques insolubles ont une taille moyenne de particule élémentaire allant de 10 nm à 2 µm et plus particulièrement de 20 nm à 2 µm.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le ou les filtres UV organiques insolubles sont choisis parmi les filtres UV organiques du type oxanilide, du type triazine, du type benzotriazole, du type amide vinylique, du type cinnamide, du type benzazole.

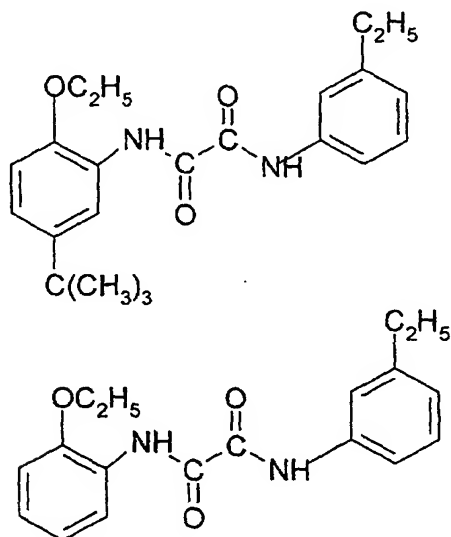
10. Composition selon la revendication 9, où les filtres UV insolubles du type oxanilide est de formule :



5 dans laquelle T_1 , T_1' , T_2 et T_2' désignent, identiques et différents, un radical alkyle en C_1 - C_8 ou un radical alcoxy en C_1 - C_8 .

11. Composition selon la revendication 10, où les filtres UV insolubles du type oxanilide sont choisis parmi les composés suivants :

10



15

12. Composition selon la revendication 9, où les filtres UV insolubles du type triazine sont choisis parmi les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzalmonates et/ou phénylcyanoacrylates.

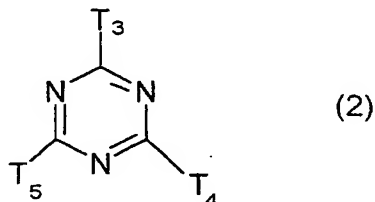
20

13. Composition selon la revendication 12, où les filtres UV du type triazine sont choisis parmi les composés suivants :

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmonate de diéthyle)-s-triazine,

- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisopropyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diméthyle)-s-triazine,
- la 2,4,6-tris(α -cyano-4-aminocinnamate d'éthyle)-s-triazine.

- 5 14. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce les filtres UV insolubles du type triazine sont choisis parmi

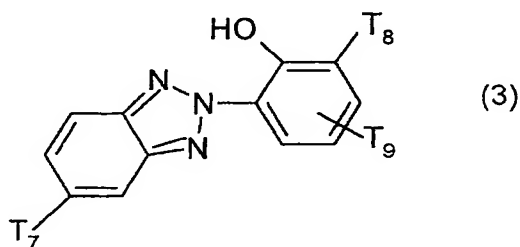


- 10 dans laquelle T_3 , T_4 , T_5 , indépendamment, sont phenyle, phenoxy, pyrrolo, dans lesquels les phenyle, phenoxy, pyrrolo sont éventuellement substitués par un, deux ou trois substituants choisis parmi OH, C_1 - C_{18} alkyle ou alkoxy, C_1 - C_{18} carboxyalkyle, C_5 - C_8 cycloalkyle, un groupe méthylidénecamphre, un groupe $-(CH=CH)_n(CO)-OT_6$, avec T_6 soit C_1 - C_{18} alkyle soit cinnamyle, et n vaut 0 ou 1.

- 15 15. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce les filtres UV insolubles du type triazine sont choisis parmi les dérivés insolubles de s-triazine portant des groupements benzotriazoles et/ou benzothiazoles.

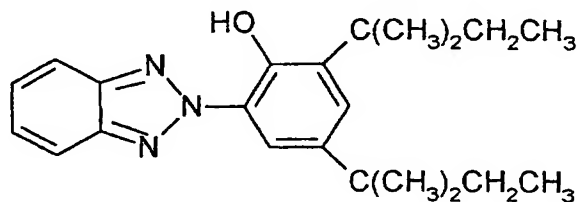
- 20 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce les filtres UV insolubles du type triazine sont choisis parmi
- la 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-methyl) phenylamino]-s-triazine,
 - 2,4,6-tris[(3'-benzotriazol-2-yl-2'-hydroxy-5'-ter-octyl) phénylamino]-s-triazine.

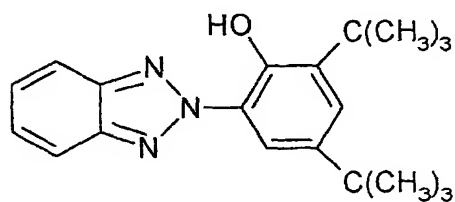
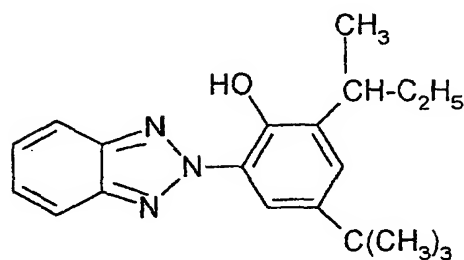
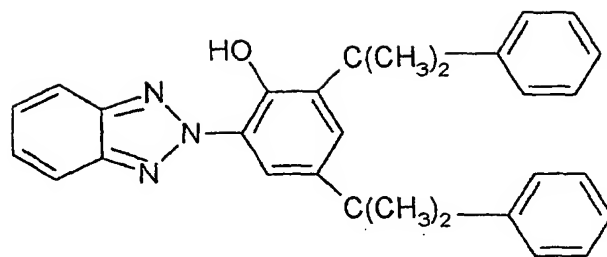
17. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce les filtres UV insolubles organiques du type benzotriazole répondent à la formule (3) suivante :



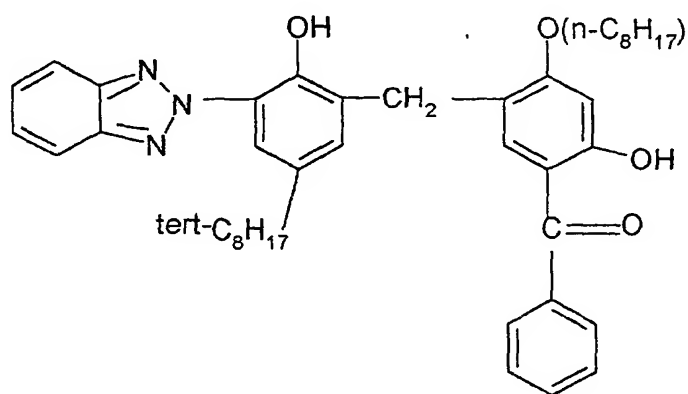
- 25 dans laquelle T_7 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{18} ; T_8 et T_9 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} éventuellement substitué par un phényle.

- 30 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce le composé de formule (3) est choisi parmi les composés suivants :

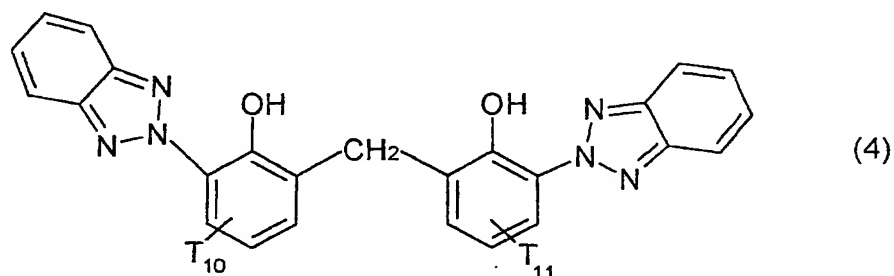




- 5 19. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce le filtre UV insoluble est le [2,4'-dihydroxy-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-5-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-2'-n-octoxy-5'-benzoyl] diphénylméthane de structure :

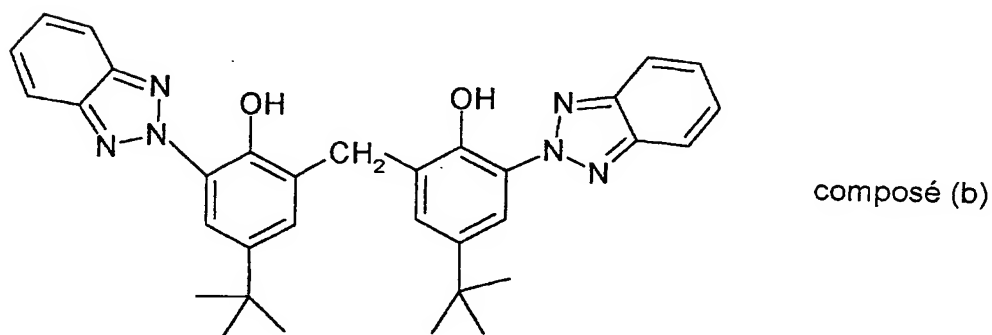
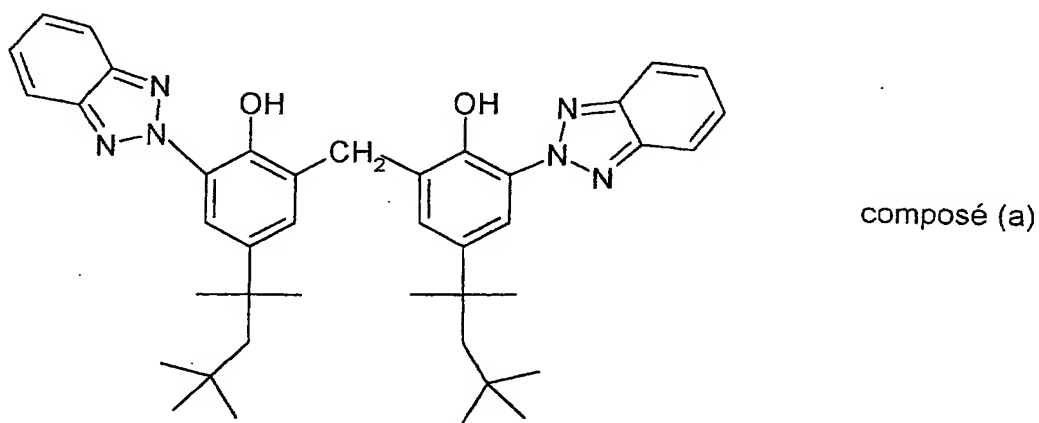


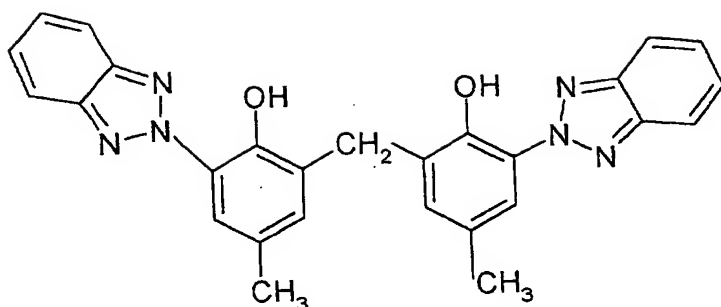
20. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce les filtres UV organiques du type benzotriazole sont choisis parmi les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) de structure (4) suivante :



5 dans laquelle les radicaux T_{10} et T_{11} identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_{18} pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi alkyle en C_1 - C_4 , cycloalkyle en C_5 - C_{12} ou un reste aryle.

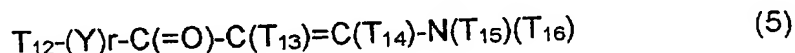
10 21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce le composé de formule (4) est choisi dans le groupe constitué par les composés de structure suivante :





composé (c)

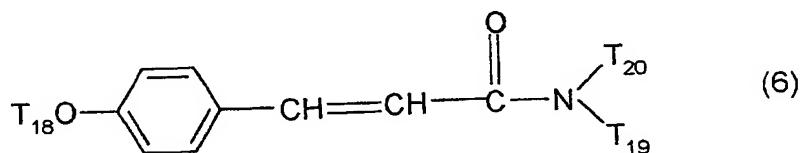
22. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce les filtres organiques du type amide vinylique, répondent à la formule (5) suivante :



- dans laquelle T_{12} est un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un groupe phényle éventuellement substitué par un, deux ou trois radicaux choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{17}$ où T_{17} est un alkyle en C_1-C_{18} ; T_{13} , T_{14} , T_{15} et T_{16} identiques ou différents désignent un radical alkyle en C_1-C_{18} , de préférence en C_1-C_5 ou un atome d'hydrogène ; Y est N ou O et r vaut 0 ou 1.

23. Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce les composés de formule (5) sont choisis parmi :
- la 4-octylamino-3-pentèn-2-one ;
 - l'éthyl-3-octylamino-2-buténoate ;
 - la 3-octylamino-1-phényl-2-butèn-1-one
 - la 3-dodecylamino-1-phenyl-2-buten-1-one.

24. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce les filtres organiques du type cinnamamide répond à la formule suivante :

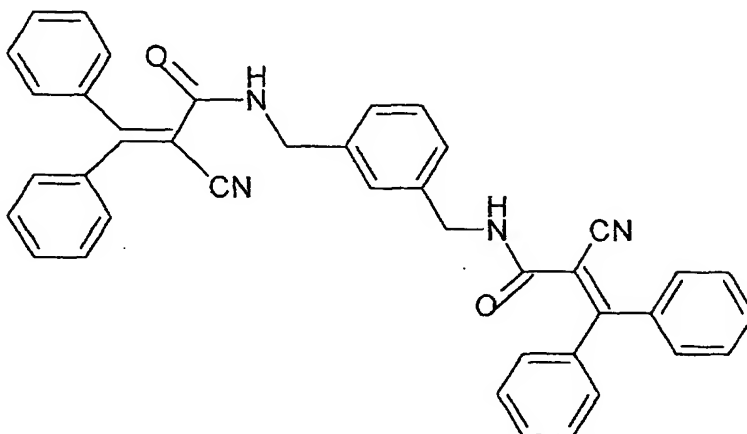


25

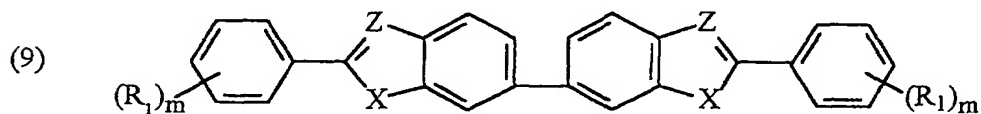
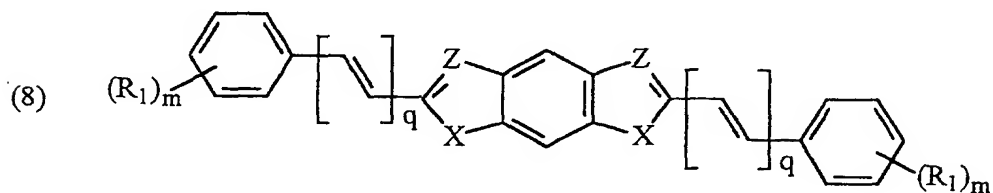
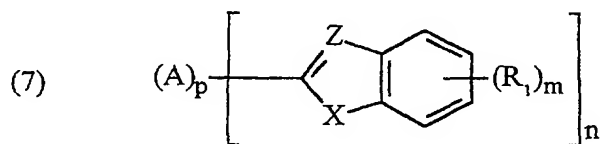
- dans laquelle OT_{18} est un radical hydroxy ou alcoxy en C_1-C_4 , de préférence méthoxy ou éthoxy ; T_{19} est hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , de préférence méthyle ou éthyle ; T_{20} est un groupe $-(CONH)s$ -phényle ou s vaut 0 ou 1 et le groupe phényle peut être substitué par un, deux ou trois groupes choisis parmi OH, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_8 , ou un groupe $-C(=O)-OT_{21}$ où T_{21} est un alkyle en C_1-C_{18} .

25. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce le filtre UV insoluble est un dimère cinnamamide.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée en ce le filtre UV insoluble est le composé de structure :



27. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce les filtres UV insolubles du type benzazole sont choisis parmi ceux répondant à l'une des formules (7), (8) et (9) suivantes :



10

dans lesquelles

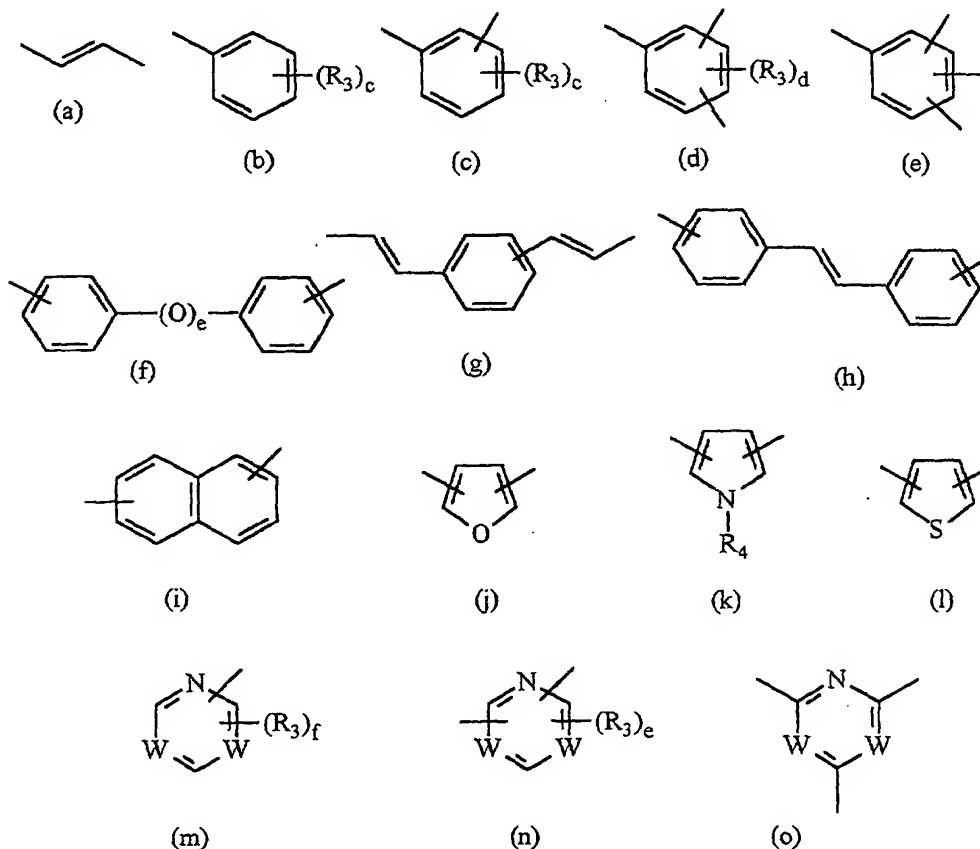
chacun des symboles X représente indépendamment un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NR₂,

15 chacun des symboles Z représente indépendamment un atome d'azote ou un groupe CH,

chacun des symboles R₁ représente indépendamment un groupe OH, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁₋₈, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un atome de silicium, ou un groupe alcoxy en C₁₋₈, linéaire ou ramifié,

20 chacun des nombres m vaut indépendamment 0, 1 ou 2,

- n représente un nombre entier compris entre 1 et 4 inclus,
 p est égal à 0 ou 1,
 chacun des nombres q est égal indépendamment à 0 ou 1,
 chacun des symboles R_2 représente indépendamment un atome d'hydrogène, un
 5 groupe benzyle ou alkyle en C_{1-8} , linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un
 atome de silicium,
 A représente un radical de valence n choisi parmi ceux de formules



10

dans lesquelles

chacun des symboles R_3 représente indépendamment un atome d'halogène ou
 un groupe alkyle ou alcoxy en C_{1-4} , linéaire ou ramifié, ou hydroxy,

- 15 R_4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_{1-4} , linéaire ou
 ramifié, $c = 0 - 4$, $d = 0 - 3$, $e = 0$ ou 1, et $f = 0 - 2$.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce le composé
 benzazole de formule (7) est choisi parmi le 2-benzoxazol-2-yl-4-méthylphénol, le
 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-méthoxyphénol ou le 2-benzothiazol-2-ylphénol, le
 20 2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 5,5'-
 diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-
 benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzoxazole et le
 N,N'-diméthyl-2,2'-bis-benzimidazole, 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-
 phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-
 25 phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(benzimidazolyle), le 1,4-

phénylène-bis-(N-2-éthylhexyl-2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle), le 2-(2-benzofuranyl)-benzoxazole, le 2-(benzofuranyl)-5-méthylbenzoxazole et le 2-(3-méthyl-2-benzofuranyle)-benzoxazole.

5

29. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce le composé benzazole de formule (8) est choisi parmi le 2,6-diphényl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d;4,5-d']-di-imidazole, le 2,6-distyryl-1,7-dihydro-benzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole, le 2,6-di(p-tert-butylstyryl)-1,7-dihydrobenzo[1,2-d ; 4,5-d']-di-imidazole.

10

30. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce le composé benzazole de formule (9) est le 5,5'-bis-[(phényl-2)-benzimidazole].

15

31. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée en ce les filtres UV insolubles du type benzazole sont choisis parmi le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)benzoxazole, le 6-méthoxy-2,2'-bis-benzimidazole, le 2-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzothiazole, le 1,4-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,4-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle), le 1,3-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzoxazolyle), le 1,2-phénylène-bis-(2-benzimidazolyle) et le 1,4-phénylène-bis-(N-triméthylsilylméthyl-2-benzimidazolyle).

20

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce les filtres UV insolubles sont des sels de métaux polyvalents de filtres UV organiques sulfoniques ou carboxyliques.

25

33. Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce les filtres UV insolubles sont choisis parmi les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzylidène camphre ; les sels de métaux polyvalents de dérivés sulfonés de benzimidazole ; les sels de métaux polyvalents de dérivés d'acide cinnamique.

30

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce les filtres UV insolubles sont des complexes de métaux polyvalents ou d'ammonium ou d'ammonium substitué de filtres organiques UV-A et/ou UV-B.

35

35. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, caractérisée par le fait le ou les filtres UV organiques insolubles sont présents à une concentration totale comprise entre 0,1 et 25 % en poids environ, et de préférence entre 0,2 et 20 % en poids environ, par rapport au poids total de la composition.

40

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

45

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un filtre UV organique soluble, actif dans l'UV-A et/ou l'UV-B.

50

38. Composition selon la revendication 37, caractérisée en ce les filtres UV organiques solubles sont choisis notamment parmi les anthranilates ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les

dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imadazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les polymères filtres et silicones
 5 filtres ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges.

39. Composition selon la revendication 38, caractérisée en ce les filtres UV organiques solubles sont choisis parmi :

- 10 - Ethylhexyl Salicylate,
- Butyl Methoxydibenzoylmethane,
- Octocrylene,
- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
- Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic,
- 15 - Benzophenone-3,
- Benzophenone-4,
- Benzophenone-5,
- 4-Methylbenzylidene camphor,
- Benzimidazilate,
- 20 - Anisotriazine,
- Ethylhexyl triazone,
- Diethylhexyl Butamido Triazone,
- Drometrizole Trisiloxane,
- et leurs mélanges.

40. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les
 30 opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les agents photoprotecteurs, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.

41. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion
 40 de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, d'une mousse ou d'un spray.

42. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

43. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 35 et 37 à 40, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des
 50

cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

- 5 44. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 43 dans ou pour la fabrication d'une composition cosmétique ou dermatologique photoprotectrice de la peau ou des cheveux.

10

15

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

FA 599178
FR 0100685

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100685 FA 599178**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 04-10-2001
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5618521 A	08-04-1997	FR 2721208 A1	22-12-1995
		AT 147259 T	15-01-1997
		AU 668670 B2	09-05-1996
		AU 2043895 A	25-01-1996
		BR 9502224 A	05-03-1996
		CA 2151888 A1	17-12-1995
		DE 69500129 D1	20-02-1997
		DE 69500129 T2	24-04-1997
		EP 0692247 A1	17-01-1996
		ES 2099643 T3	16-05-1997
		JP 2662204 B2	08-10-1997
		JP 8003015 A	09-01-1996
		KR 168706 B1	15-01-1999
EP 876813 A	11-11-1998	FR 2762782 A1	06-11-1998
		CA 2234833 A1	05-11-1998
		EP 0876813 A1	11-11-1998
		JP 2941778 B2	30-08-1999
		JP 10298085 A	10-11-1998
		US 6242229 B1	05-06-2001
FR 2676645 A	27-11-1992	FR 2676645 A1	27-11-1992

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

